Kryoskopische Wertbestimmung von Drogen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Peter Walter Danckwortt

aus **Magdeburg.**

ACAD. MED. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 26. November 1906.

Der Procancellar.

Des Coudres.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich auch an dieser Stelle für das mir jederzeit in so überreichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Diskussion der bisherigen Methoden zur quantitativen Bestimmung von ätherischen Ölen.

I. Quantitative Bestimmung von ätherischen Ölen in Gewürzen 11

1. Versuche im Beckmannschen Apparat nach der Siedemethode.

2. Versuche nach der Gefriermethode mit den Lösungsmitteln: 12

a) Benzol.

b) Naphtalin.

c) Bromoform.

d) Äthylenbromid.

Einfluß des Wassers.

Direkte Extraktion der Gewürze.

Abtreiben des ätherischen Öles durch Wasserdampfdestillation.

Berechnung des Gehaltes an ätherischem Öl aus der Differenz der Extraktionen vor und nach der Destillation.

Bestimmung der mittleren Molekulargewichte der ätherischen Öle.

Tabellen der untersuchten Gewürzproben.

Vorzüge der Differenzmethode.

Bestimmung des ätherischen Öles im Pfeffer.

II. Quantitative Bestimmung von ätherischen Ölen in aromatischen Wässern 31

Einfache destillierte Wässer.

Alkoholhaltige Wässer.

Tabellen der untersuchten Wässer.

Bestimmung des Pfefferöles im Destillat.

III. Quantitative Fettbestimmung im Kakao 38
Extraktion des Kakaos mit Äthylenbromid.
Berechnung des mittleren Molekulargewichtes des Kakaofettes.
1. Durch Zeichnung.
2. Durch Rechnung.
IV. Quantitative Fettbestimmung in Samen. 43
Anhang. Versuch einer Bestimmung des ätherischen Senföles.
Zusammenfassung 47

Einleitung.

Die Untersuchung der Gewürze muß eine pharmakognostisch-mikroskopische und eine chemische sein. Auf die erstere hat man bis jetzt den größeren Wert gelegt, da Verfälschungen qualitativ so am einfachsten nachgewiesen werden können. Wenn es sich aber um einen quantitativen Vergleich der Gewürze handelt, dann muß der Chemie doch das letzte Urteil eingeräumt werden.

Die chemische Analyse befaßt sich in der Hauptsache mit der Bestimmung der Asche, der Rohfaser und etwa der Stärke. Nun soll aber schon nach Matthes[1]) der Rohfaserbestimmung beim Kakao ein nur untergeordneter Wert beigelegt werden können, weil der Fabrikant es in der Hand hat, die Schalen so fein zu vermahlen, daß die Zellulose bei der Behandlung mit den chemischen Reagenzien sich der Bestimmung entzieht. Man sollte deshalb, so weit als tunlich, auch bei den Gewürzen solche Bestimmungen zu vermeiden suchen, die keinen direkten Schluß ziehen lassen auf einen Gehalt an dem Stoffe, dessen physiologische Wirkungen uns das Gewürz erst empfehlenswert machen. Gleichviel finden sich in den Leitsätzen für Gewürze, wie sie von Spaeth[2]) auf der vierten Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden 1905 vorgeschlagen wurden, Angaben über den quantitativen Gehalt an ätherischem Öl nur bei Nelken, Kardamomen, Macis, Piment und Zimt. Bei den anderen muß man sich be-

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **12,** 88 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **10,** 16 (1905).

gnügen mit der Forderung des „aromatischen Geruches und Geschmackes“ und daß das Gewürz „seines ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubt“ sein darf. Und doch ist das ätherische Öl von größter Wichtigkeit zur Beurteilung des Handelswertes, da es neben Harzen und Extraktivstoffen vorwiegend den charakteristischen Geschmack und Geruch der Gewürze bedingt, der spiritus rector, wie Boerhave 1732 sagt.

Der Grund für die Umgehung solcher Untersuchungen liegt offenbar in der Schwierigkeit oder Ungenauigkeit der Methoden.

Bei der komplizierten, häufig veränderlichen und vielfach noch nicht festgestellten chemischen Zusammensetzung der einzelnen ätherischen Öle kann eine quantitative Untersuchung auf rein chemischem Wege, wie die Eugenolbestimmung von Thoms, nicht in Betracht kommen. Vielmehr muß eine Methode zur Ermittlung des Gehalts an ätherischem Öl auf alle Vegetabilien anwendbar sein, ohne Rücksicht auf deren chemische Konstitution und Zusammensetzung. In der Hauptsache sind bisher folgende allgemeine Methoden in Anwendung gekommen.

O. Osse[1]) digeriert 5 g des Gewürzes mit 25 ccm leicht siedendem Petroleumäther drei Stunden lang, pipettiert 10 ccm davon in ein Becherglas, läßt den Petroleumäther abdunsten und wägt den Rückstand. Dann erhitzt er diesen zur Verflüchtigung des ätherischen Öls auf 110° und erhält aus der Gewichtsdifferenz den Gehalt an ätherischem Öl und an dem Rohfett, Harzen und anderen Extraktivstoffen.

Arnst und Hart[2]) extrahieren das bei 100° getrocknete Gewürzpulver im Soxhletapparat mit wasserfreiem Äther, lassen diesen bei 40° verdunsten und wägen. Darauf treiben sie aus dem Rückstande das ätherische Öl mit Wasserdämpfen ab und verfahren weiter wie Osse.

---

[1]) Archiv der Pharmazie **207**, 104 (1875).
[2]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1893, 136.

Das Ungenaue dieser Methoden liegt erstens darin, daß der Petoläther wohl kaum in der angegebenen Zeit die Substanz vollkommen extrahieren dürfte, wie unten angegebene Versuche zeigen werden. Dann aber vor allem geht beim Abdunsten des Lösungsmittels immer ätherisches Öl verloren, sodaß man keinen Anhaltspunkt hat, wann die Wägung vorgenommen werden soll. Auch werden bei diesen kleinen Mengen die Wägungsfehler zu groß.

Ranwez[1]) unterwirft die betreffende Substanz unter Zusatz von Kochsalz und Wasser der Destillation. Wie aus der Praxis besonders Dietrich gezeigt hat, erreicht man auf diese Weise nur schlecht eine vollständige Trennung des ätherischen Öles von den Vegetabilien. König[2]) empfiehlt daher mit strömenden Wasserdampf zu destillieren, so lange als noch ätherisches Öl übergeht. Beide übersättigen dann das Destillat mit Kochsalz, schütteln in einem Scheidetrichter mehrmals mit Äther aus, trocknen diesen mit Chlorcalcium oder nach dem Abdunsten das Öl über Schwefelsäure. Bei einer solchen öfters wiederholten Ausschüttelung mit Äther nimmt dieser aber im Verhältnis zur geringen Menge an ätherischem Öl eine bedeutende Menge Wasser auf. Zwar soll dieses durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure entfernt werden, doch dürften diese Manipulationen ebenso einen Verlust an ätherischem Öl mit sich bringen.

W. Lenz[3]) hat diese Methode etwas modifiziert, indem er das Untersuchungsobjekt mit Natriumsalicylat anrührt und auf diese Weise fast 2% mehr gewinnt, ein Resultat, das er der besonderen Wirkung des Salicylats auf die das Öl einschließenden Gewebe zuschreibt. Wie aber Mann[4]) festgestellt hat, wurde die von Lenz beobachtete höhere Ausbeute nicht durch einen durch rationelle Methode erzielten

---

[1]) Ranwez, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32,** 495 (1893).

[2]) König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1903.

[3]) W. Lenz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **33,** 193 (1894).

[4]) K. Mann, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1890.

Mehrbetrag an ätherischem Öl, sondern durch einen Gehalt des ätherischen Öles an Salicylsäure und Salicylsäureestern bedingt.

Alle diese erwähnten Gehaltsbestimmungen haben neben anderen Nachteilen den gemeinsamen Übelstand, daß beim Abdunsten des Äthers, das doch bei einer Temperatur von 40° mindestens geschieht, kleine Mengen ätherischen Öles sich mit verflüchtigen und man nicht erkennen kann, wann die letzten Spuren des Äthers entwichen sind.

Karl Mann[1]) hat dies dadurch zu vermeiden gesucht, daß er neben Verbesserungen bei der Destillation nachher statt des Äthers einen leichter siedenden Stoff, das „Rhigolen", das übrigens so gut wie gar kein Wasser aufnehmen soll, zur Ausschüttelung benutzt und dieses im geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Luftstrom absaugt. Den mit Rhigolen gemischten Luftstrom führt er in eine nicht leuchtende Gasflamme. Durch die Carburierung der Flamme entsteht ein horizontaler leuchtender Lichtkegel, an dessen Verschwinden man den Zeitpunkt der gänzlichen Verdunstung des Rhigolens feststellen kann.

Manche der vorher erwähnten Fehler werden ja hierdurch vermieden, die Schwierigkeit der sonst so exakten Bestimmung liegt hier besonders im Rhigolen selbst, das im Handel nicht zu haben ist und ein Arbeiten wegen seines so niedrig liegenden Siedepunktes sehr erschwert.

Eine Verjagung des Lösungsmittels suchen Wender und und Gregor[2]) dadurch zu vermeiden, daß sie ihre Bestimmung auf die Löslichkeit des Öles in Petroläther und die Eigenschaft des letzteren, sich mit 40—60%igem Alkohol nicht zu mischen, gründen. Ihr Apparat ist ähnlich dem zur Bestimmung von Fuselölen in Spirituosen nach dem Röseschen Verfahren, und aus dem abgelesenen Volumen kann man den Gehalt an ätherischem Öl annähernd abschätzen.

---

[1]) K. Mann, l. c. oder Archiv der Pharmazie **240,** 149 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **3,** 449 (1900).

I. Quantitative Bestimmung von ätherischen Ölen in Gewürzen.

In Hinblick auf solche ungenauen oder umständlichen Verfahren zur quantitativen Bestimmung von ätherischen Ölen lag es nahe zu versuchen auf physikalisch-chemischem Wege der Sache etwas näher zu kommen. Auf der Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden 1905 wies Beckmann[1]) zuerst darauf hin, daß die neueren Molekulargewichtsbestimmungen der Siede- und Gefriermethode für die Beurteilung von Gewürzen und verwandten Stoffen nutzbar gemacht werden könnten. Besonders ein geringer Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wie ätherischen Ölen, ist bei kleinen Mengen des Untersuchungsobjektes, die dem Nahrungsmittelchemiker doch meist nur zur Verfügung stehen, auf chemischem Wege außerordentlich schwierig zu bestimmen. Extrahiert man aber mit einem relativ niedrig siedenden bezw. einem gefrierenden Lösungsmittel, so läßt sich aus der Siedepunkts- bezw. Gefrierpunktsdifferenz die in Lösung gegangene Anzahl von Fremdmolekülen, unter denen sich auch bei geeignetem Lösungsmittel die ätherischen Öle befinden werden, in der Lösung leicht ersehen.

Zunächst schien sich die Siedepunktsmethode zu empfehlen. Das feingepulverte Gewürzmaterial wurde mit wasserfreiem Äther erhitzt. Dabei extrahierte jedoch der Äther die Substanz — selbst nach Verreiben mit Quarzsand — zu langsam, sodaß der Siedepunkt nur allmählich stieg und innerhalb

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **10,** 41 (1905).

zweier Stunden keinen konstanten Wert ergab. In dieser Zeit waren aber die Resultate vor den Fehlern aus den möglichen Luftdruckschwankungen nicht gesichert genug.

Ein höher siedendes Lösungsmittel, wie Benzol, extrahierte zwar etwas rascher, daneben ergab sich aber der Übelstand, auf den schon vorher aufmerksam gemacht war, daß sich bei der Siedetemperatur des Benzols ätherisches Öl verflüchtigte, also nicht reines Lösungsmittel verdampfte, sodaß manchmal eine Erniedrigung des Siedepunktes eintrat. Nur Macis zeigte eine annehmbare Siedepunktserhöhung, was wohl durch den reichen Gehalt an fettem Öl bedingt war.

Um zu vermeiden, daß ätherisches Öl in den Dampf mit überging und um unabhängiger vom Luftdruck zu sein, wurde die Gefriermethode vorgezogen, die noch den Vorteil größerer Temperaturdifferenzen bietet.

Nachdem das feingepulverte Gewürz mit thiophenfreiem Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt war, wurde die Lösung vom Rückstand abgegossen oder unfiltriert in die Gefrierröhre gebracht und in dem bekannten Beckmannschen Gefrierapparat zur Bestimmung von Molekulargrößen[1]) die Depression bestimmt. Als Außenbad diente eine Mischung aus Eis und Wasser von 0° C. Bei solcher Extraktion bei 100° lag nun aber, auch bei guter Kühlung, wiederum die Gefahr nahe, daß dabei doch vielleicht etwas verloren ging, und deshalb wurde versucht, das Gewürz auf kaltem Wege mit Benzol zu extrahieren. Ein 8—10 stündiges Digerieren und Schütteln bei Zimmertemperatur genügte, um die Droge erschöpfend auszuziehen, das heißt, der Rückstand mit neuem Lösungsmittel versetzt ergab keine weitere Gefrierpunktserniedrigung. Die am Rückflußkühler erhitzten Proben zeigten durchgehend eine wenig kleinere Erniedrigung als die bei gewöhnlicher Temperatur digerierten.

Um einen Überblick der hier zu erwartenden Temperatur-

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, Leipzig 1902, p. 288; Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chemie **44**, 183 (1903).

differenzen zu geben, seien einige Zahlen mitgeteilt, die durch Digerieren von je 5 g verschiedener Gewürze mit 30 g Benzol erhalten wurden:

Gewürz	Heimat	Ernte	Gefrierpunkts-Erniedrigung
Anis	Rußland	1905	0,440°
Kardamomen . .	Malabar	—	0,520°
Kardamomen . .	Ceylon	1905	0,110°
Fenchel	Sachsen	1905	0,530°
Kümmel . . .	Holland	1905	0,510°
Macis	Banda	1905	1,110°
Macis	Bombay	—	0,440°
Nelken	Zanzibar	1905	1,080°
Nelken	Amboina	—	1,020°
Schwarzer Senf .	Holland	1905	0,290°

Um die Genauigkeit des Verfahrens durch Erhöhung der Zahlenwerte zu steigern, wurde nach dem geeignetsten Lösungsmittel gesucht. Statt des Benzols kam zunächst Naphtalin in Betracht, weil es die molekulare Erhöhung von 70 — gegen 50 bei Benzol — besitzt. Allerdings schmilzt es erst beim Siedepunkte des Benzols, was zwar ein rasches Extrahieren garantiert, aber doch bei längerer Dauer der Untersuchung einen Verlust an flüchtigen Stoffen vorausahnen läßt. Das Gefrierrohr stand hierbei in einem Dampfmantel aus Porzellan, wie er von Beckmann[1]) zur Erwärmung über Lufttemperatur empfohlen worden ist, und als Heizflüssigkeit diente Tetrachlorkohlenstoff vom Siedepunkt 76°. Vergleichende Versuche ergaben, daß unter denselben Bedingungen zwar immer dieselben Werte zu erhalten sind, aber die hohe Schmelztemperatur tatsächlich leicht eine Verflüchtigung von ätherischem Öl herbeiführt.

Als Lösungsmittel mit besonders großer molekularer Erniedrigung (144) kam Broform in Betracht, dessen Schmelz-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **44**, 186 (1903).

punkt bei 8° liegt. 5 g Gewürz lieferten bei der Extraktion mit 30 g Bromoform bei Zimmertemperatur die folgenden Werte:

Gewürz	Heimat	Gefrierpunkts-Erniedrigung
Anis	Rußland	0,62°
Kardamomen	Malabar	0,57°
Fenchel	Sachsen	0,77°
Macis	Banda	2,27°
Nelken	Zanzibar	2,03°
Schwarzer Pfeffer . . .	Singapore	0,32°
Schwarzer Senf . . .	Holland	0,38°

Aber auch Bromoform wurde wieder verlassen, weil es sich ohne Alkoholzusatz nicht hält, dieser aber insbesondere beim geringsten Feuchtigkeitsgehalte der Gewürze störend wirkt. Entfernt man aus dem Bromoform alle Feuchtigkeit und den Alkohol, so wird es beim Durchrühren bereits vor dem Gefrieren gelb.

Eine Gefahr, die bei der Verwendung aller bisher besprochener Lösungsmittel in Betracht kommen mußte, war die, daß ein etwaiger Feuchtigkeitsgehalt der Gewürze einen Einfluß auf die Depression ausübte, der nicht unberücksichtigt bleiben konnte. Und jedes vorherige Trocknen des Untersuchungsobjektes über Chlorcalcium, im Trockenschrank oder sonst wie, bringt immer einen Verlust an flüchtigen Stoffen mit sich. In dieser Beziehung hat sich nun am besten Äthylenbromid bewährt. Dasselbe besitzt ebenfalls eine sehr hohe Konstante (118), einen bequem gelegenen Erstarrungspunkt (+8°) und ist unter den hier in Betracht kommenden Verhältnissen haltbar. Zur Reinigung wird das käufliche Produkt mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert.

Das Arbeiten mit gereinigtem, wasserfreiem Äthylenbromid kann leicht zu Ungenauigkeiten führen, weil die geringste Feuchtigkeit in der Gefrierröhre, — etwa dadurch, daß sich beim Gefrierenlassen im Rohr in der über der Flüssigkeit befindlichen Luft Wasserdampf kondensiert — den Gefrierpunkt leicht

verschiebt. Daß der geringste Einfluß von Wasser schon sehr merkbar wird, ist ja leicht erklärlich aus dem kleinen Molekulargewicht des Wassers und der hohen Gefrierkonstante des Äthylenbromids, denn die Depression ist proportional der Konstanten und umgekehrt proportional dem Molekulargewicht.[1]) Setzt man direkt einige Tropfen Wasser hinzu, so löst sich ein kleiner Teil im Äthylenbromid auf und der Gefrierpunkt geht um eine bestimmte Strecke, durchschnittlich um 0,15° bei 30 g Lösungsmittel, herab. Auch wenn man im Scheidetrichter tüchtig mit viel Wasser durchschüttelt und dann gefrieren läßt, bleibt die maximale Erniedrigung, die das Wasser hervorruft, immer dieselbe. Wie groß der Einfluß des Wassers ist, hängt nur ab von der Art des Trocknens und man muß daher für jede Portion, die gereinigt ist, die maximale Erniedrigung durch Wasser neu feststellen.

Sicherer ist es schon man wählt den Gefrierpunkt des wasserhaltigen Äthylenbromids als Ausgangspunkt, da dieser sich viel konstanter einstellt, als der des wasserfreien. Dabei darf man aber das wasserhaltige Produkt nicht vorrätig halten wollen, da es in diesem Zustande leicht zersetzt wird, sondern erst direkt vor jeder Bestimmung setzt man der Lösung einige Tropfen Wasser hinzu.

Will man bei der Untersuchung von Gewürzen zugleich einen Schluß auf den Feuchtigkeitsgehalt ziehen, so extrahiert man die Substanz mit wasserfreiem Äthylenbromid und bestimmt die Depression der Lösung. Dann setzt man Wasser hinzu — die maximale Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Wasser sei hier 0,15° — und bestimmt darauf die Zunahme der Depression. Nimmt diese noch um 0,15° zu, so war das Gewürz ganz trocken, erreicht sie den Wert nicht, so war es feucht, und zwar je kleiner die Zunahme der Erniedrigung, desto feuchter das Material. Bei pulverisierten Nelken, die acht Tage abgeschlossen über Wasser gestanden hatten, war

---

[1]) $M = \frac{K \cdot s \cdot 100}{A \cdot L}$ siehe Seite 22.

nach dem Zusatz von Wasser keine Zunahme der Depression mehr zu konstatieren.

Wasserhaltiges Äthylenbromid darf natürlich nicht verwendet werden, wenn Substanzen vorliegen, bei denen durch Wasser neue Stoffe gebildet werden, wie das Senföl im Senfsamen, das Bittermandelöl in den bittern Mandeln.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5COH + HCN + 2C_6H_{12}O_6$$
Amygdalin + Wasser = Benzaldehyd + Blausäure Traubenzucker.

$$C_{10}H_8NS_2KO_9 + H_2O = CNSC_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$
Sinigrin + Wasser = Senföl + Traubenzucker + Kaliumbisulfat.

Die Untersuchung der verschiedenen Gewürze wurde nun folgendermaßen ausgeführt: 5 g fein gemahlenen Gewürzes wurden im Erlenmeyerkolben mit 30 g wasserfreiem Äthylenbromid einen Tag lang stehen gelassen. Infolge des hohen, spezifischen Gewichtes des Lösungsmittels (2,18 bei 15°) schwamm das Untersuchungsmaterial oben darauf und wurde auch ohne viel Umschütteln leicht extrahiert. Die untere Breite des Erlenmeyer-Kolbens vergrößerte die Oberfläche des Äthylenbromids, sodaß nach 8—10 Stunden gewöhnlich das Gewürz erschöpft war, was daran leicht zu erkennen war, daß der Rückstand mit neuem Äthylenbromid versetzt, keine Änderung des Gefrierpunktes mehr ergab. Um ganz sicher zu gehen, wurden immer zwei Proben angesezt, von denen die eine nach 1 Tage, die andere nach 2 Tagen untersucht wurde, wobei das Resultat das gleiche sein mußte. Bei der Konzentration von 5 g Gewürz auf 30 g Lösungsmittel konnte man die Mischung nicht ohne weiteres wie bei Benzol in die Gefrierröhre bringen, da der Rührer das Ganze nicht gut durchrühren konnte. Vielmehr wurde hier der seitliche Tubus der Beckmannschen Gefrierröhre mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und durch einen einfachen Trichter mit Watte die Lösung abgesaugt, was leicht und schnell geschah. Die gelb bis grün gefärbte Lösung wurde dann mit ein paar Tropfen Wasser versetzt und im Beckmannschen Apparat zum Gefrieren gebracht, wobei das Außenbad auf 5—6° gehalten

wurde. Ausgangspunkt am Thermometer war auf diese Weise der Gefrierpunkt des wasserhaltigen Äthylenbromids, sodaß ein Einfluß des natürlichen Feuchtigkeitsgehaltes der Gewürze dadurch ausgeschaltet wurde.

Die so erhaltenenen Temperaturdifferenzen waren bei einigen Gewürzen ziemlich bedeutend.[1])

Gewürz	Heimat	Depression
Anis	Rußland	0,975°
	Alicante	0,825°
	Deutschland	0,920°
Cardamomen	Malabar	1,230°
	Ceylon	0,803°
Coriander	Thüringen	0,575°
Dill	Deutschland	0,860°
Fenchel	Thüringen	0,820°
	Kreta	0,775°
Kümmel	Holland	0,930°
Macis	Banda	2,085°
	Bombay	0,860°
Nelken	Zanzibar	2,080°
	Amboina	2,115°

Der Unterschied der beiden Macissorten ist ganz auffallend, ebenso merkbar der Unterschied bei den beiden Kardamomen. Vergleicht man die Zahlen mit denen bei der Benzol- und Bromoform-Extraktion gefundenen, so findet sich keine Parallelität, da die verschiedenen Lösungsmittel nicht dieselben Stoffe extrahieren, doch könnten solche Bestimmungen wohl die sonst üblichen Alkohol- und Ätherextrakte[2]) ersetzen, die umständlich und zeitraubend sind.

Unter den Stoffen, die aus dem Gewürz mit Äthylenbromid extrahiert werden, befinden sich die ätherischen Öle

[1]) Die ausführliche Tabelle siehe S. 27.

[2]) Vereinbarungen, II, 57.

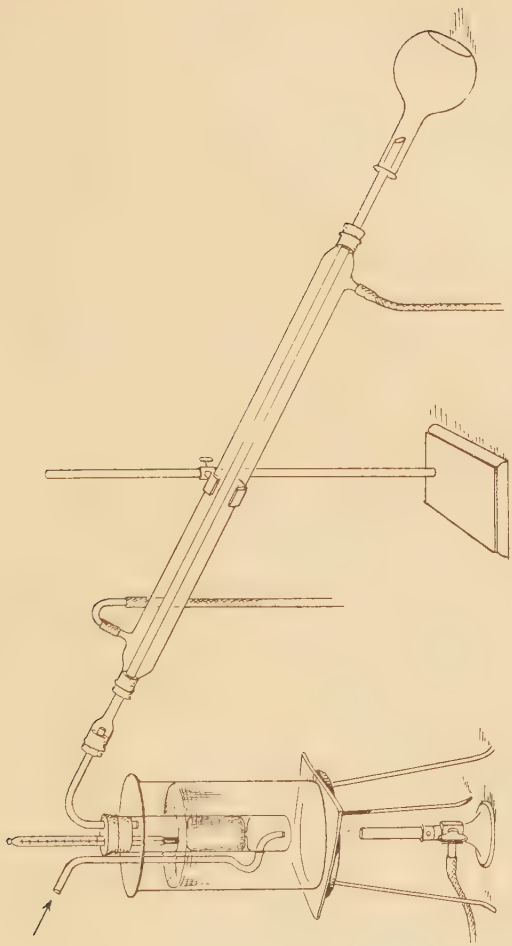
und zwar vollständig. Denn da die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht und die Bestimmung des Extraktgehaltes bei 5° direkt in vitro ausgeführt wird, liegt keine Gefahr vor, daß irgend etwas verloren geht.

Will man nun neben den anderen ausgezogenen Stoffen den Gehalt an ätherischem Öl allein bestimmen, so muß man dieses auf irgend eine Weise aus dem Gewürz entfernen. Wird dann der Rückstand wiederum mit Äthylenbromid ausgezogen, so läßt sich aus der Differenz die Menge des ätherischen Öles berechnen.

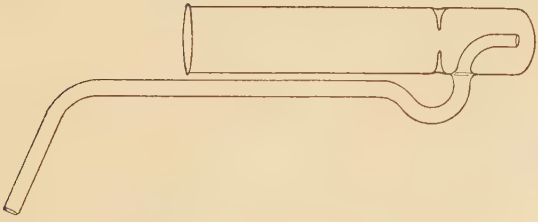
Eine wirkliche Trennung der flüchtigen Stoffe in den Gewürzen von den übrigen ist nur möglich mit Hilfe von Wasserdampf, und man bezeichnet ja auch als „ätherisches Öl" die Summe der chemischen Verbindungen, welche bei der Wasserdampfdestillation einer Pflanze oder eines Pflanzenteiles mit den Wasserdämpfen übergetrieben werden[1]). Schon mit gewöhnlichem Wasserdampf wird eine Trennung erreicht werden, obwohl der Siedepunkt der ätherischen Öle fast durchweg über 100° C liegt, denn die Siedetemperatur eines Gemenges zweier Flüssigkeiten, die nicht mischbar sind, liegt immer niedriger als der Siedepunkt der flüchtigeren Substanz. Manche ätherischen Öle enthalten aber hoch, zum Teil über 300° siedende Anteile, deren Dampftension natürlich eine außerordentlich geringe ist, sodaß nur wenig Moleküle mit den Wasserdämpfen übergehen können. Um daher die Destillation nicht unnötig in die Länge zu ziehen, erhöht man am besten die Temperatur und arbeitet mit überhitztem Wasserdampf.

Das Abdestillieren des ätherischen Öles aus den Gewürzen wurde auf folgende Weise ausgeführt. Es wurde in ein zylindrisches Glasgefäß (Figur 1) von 15 cm Länge und 3 cm Durchmesser von der Seite her durch ein am unteren Ende eingeschmolzenes Glasrohr Wasserdampf eingeleitet. Das Ende dieser Rohres befand sich etwa 1 cm über dem Boden.

[2]) Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig 1906.



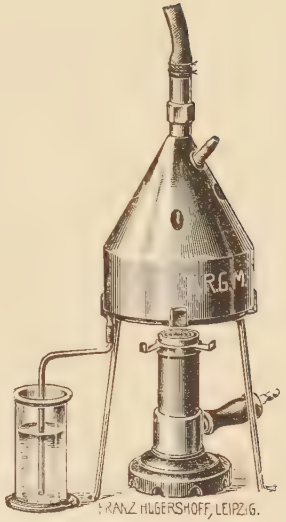
Figur 2.



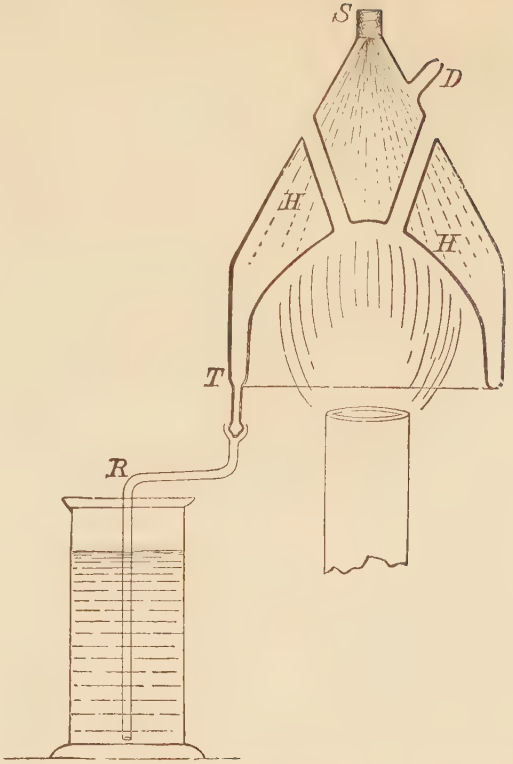
Figur 1.

4 cm über dem Boden des Gefäßes waren vier Hohlkugeln in das Glas nach innen eingedrückt, auf denen eine Filtrierpatrone mit etwa 7 g des Gewürzes ruhte. Das Ganze hing in einem Paraffinbad von 140 150°. Auf diese Weise wurde der Wasserdampf gleichmäßig überhitzt, passierte als solcher das Gewürzpulver und ging bei 130° in den Kühler über. Es wurden etwa 900 ccm abdestilliert, bis das Destillat geruchlos und geschmacklos war und keine Öltropfen mehr darin sich zeigten. Der Rückstand in der Patrone war bei solcher Führung der Destillation trocken, und es konnten davon sofort wieder 5 g abgewogen werden zur Extraktion mit 30 g Äthylenbromid. — Statt des üblichen Dampfentwicklers aus Kupferblech, dessen nachteilige Folgen sich bei längerem Gebrauche oft fühlbar machen, kann gerade bei dieser Art der Destillation ein neuer Apparat, wie ihn im Laboratorium für angewande Chemie in Leipzig C. Beck[1]) zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf konstruiert hat, mit großem Vorteil Verwendung finden (Figur 3). Wie aus der beigefügten Skizze (Figur 4) ersichtlich ist, wird das Wasser der Leitung mit Hilfe einer Körtingschen Zerstäubungsdüse S in den angeheizten Apparat gespritzt und ihm dadurch eine große Oberfläche erteilt. An den heißen Wandungen kommt es sofort zur Verdampfung und bei D entströmt ein kräftiger Dampfstrom. Damit bei T kein Dampf entweichen kann, wird das Ablaufrohr R in einen Zylinder mit Wasser geführt. Durch Erhöhung dieses hydrostatischen Druckes, etwa dadurch, daß man statt Wasser eine entsprechende Menge Quecksilber vorlegt, kann man den Dampf direkt überhitzen. Der Apparat läßt sich in ganz kurzer Zeit regulieren und liefert einen kontinuierlichen, eventuell überhitzten Dampfstrom, sodaß man sich um weitere Wasserzufuhr nicht zu kümmern hat. Das Paraffinband bei der Gewürzdestillation braucht dann beim Gebrauch dieses Apparates nicht so hoch erhitzt zu werden und dient nur als Wärme-

[1]) C. Beck, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 758 (1906).



Figur 3.



Figur 4.

schutz. Die ganze Destillation geht so gut wie ohne jede Überwachung von statten.

Die direkte Extraktion mit Äthylenbromid enthält also sämtliche Extraktivstoffe, der Auszug nach der Wasserdampfdestillation die nicht flüchtigen Stoffe, die Differenz ist demnach das ätherische Öl. Um aus den Temperaturdifferenzen den Prozentgehalt berechnen zu können, benutzt man die für die Bestimmung von Molekulargewichten geltende Formel

$$M = \frac{K \cdot s \cdot 100}{l \cdot L}$$

worin M das Molekulargewicht, K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, s das Gewicht der gelösten Substanz in Grammen, also hier das ätherische Öl, l die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung und L das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet.

Da das Gewicht des ätherischen Öles in Grammen (g s) gefunden werden soll, mußte das mittlere Molekulargewicht (M), für die in Betracht kommenden ätherischen Öle vorher bestimmt werden. Dabei traten schon öfters beobachtete Abweichungen ein, daß in konzentrierteren Lösungen der Wert etwas anwuchs. Stellte man die erhaltenen Resultate in Kurven graphisch dar, indem die beobachteten Depressionen als Abscissen, die entsprechenden Molekulargewichte[1]) als Ordinaten aufgetragen wurden, so erhielt man eine fast gerade Linie, die langsam anstieg. Daher wurde aus den sechs gefundenen Werten zweier Versuchsreihen der abgerundete Mittelwert berechnet und dieser als mittleres Molekulargewicht in die Formel eingesetzt. Der erste Wert bei solchen Bestimmungen fällt bekanntlich oft aus dem Rahmen heraus und ist deshalb in den Tabellen nicht mit angegeben. Für die spätere Berechnung des Prozentgehaltes brauchen die Mittelwerte nicht genau zu sein, da ein Fehler im Molekulargewicht von 10 auf den Prozentgehalt nur einen Fehler von

[1]) Wenn von Molekulargewichten hier gesprochen wird, sind immer die mittleren Molekulargewichte gemeint, da ja die ätherischen und fetten Öle keine einheitlichen chemischen Körper darstellen.

etwa 0,15% ausmacht. Die reinen ätherischen Öle wurden dazu von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bezogen und waren alle durch Wasserdampfdestillation gewonnen.

1. Anis-Öl, Rußland.

K = 118, L = 30 (wasserhaltiges Äthylenbromid).

g s	Δ	M	M Mittelwert
0,5121	1,362	147,9	
0,7856	2,022	153,0	
1,0578	2,682	155,2	
			152
0,2653	0,700	149,0	
0,5393	1,410	150,4	
0,8247	2,092	155,1	

2. Cardamomen-Öl, Ceylon.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5040	1,140	173,9	
0,7586	1,668	178,8	
1,0198	2,193	182,9	
			180
0,4888	1,118	175,8	
0,7944	1,733	180,4	
1,0560	2,233	186,1	

3. Coriander-Öl, Rußland.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,4729	1,230	151,1	
0,6843	1,670	161,2	
0,9071	2,115	168,7	
			162
0,4673	1,169	157,2	
0,7029	1,692	163,4	
0,9347	2,157	170,4	

4. Dill-Öl, Deutschland.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,4462	1,185	148,1	
0,7010	1,817	151,8	
0,9383	2,415	152,9	
			152
0,5173	1,329	153,1	
0,7629	1,972	152,2	
1,0103	2,570	152,5	

5. Fenchel-Öl, Galizien.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5492	1,443	149,7	
0,7620	1,959	153,1	
1,0380	2,649	154,1	
			151
0,4670	1,258	146,0	
0,7278	1,900	150,7	
0,9616	2,508	150,9	

6. Kümmel-Öl, Holland.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5016	1,380	143,0	
0,7982	2,110	148,8	
1,2182	3,120	153,6	
			151
0,4860	1,264	151,2	
0,7220	1,864	152,4	
1,4334	3,640	154,8	

7. Macis-(Muskatnuß)-Öl, Niederländ. Indien.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,2232	0,587	149,6	
0,5208	1,355	153,1	
0,8172	2,060	156,1	
			153
0,3092	0,817	148,9	
0,5460	1,404	153,0	
0,8610	2,155	157,1	

8. Nelken-Öl, Zanzibar.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5322	1,230	170,2	
0,8684	1,930	181,1	
			175
0,2634	0,605	171,3	
0,7864	1,742	177,6	
1,6672	3,702	177,1	

9. Pfeffer-Öl, Sumatra.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5434	1,043	204,9	
0,7848	1,460	211,3	
1,0580	1,898	219,3	
			214
0,5158	0,963	210,7	
0,7752	1,427	213,7	
1,0400	1,845	221,6	

10. Pfefferminz-Öl, Mitcham.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,2754	0,688	157,3	
0,4322	1,034	164,4	
0,5766	1,340	169,2	
			166
0,2568	0,618	163,5	
0,4027	0,938	168,9	
0,5485	1,245	173,4	

11. Cassia-(Zimtblüten)-Öl, China.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,4790	1,305	139,6	
0,7435	1,962	149,0	
0,9863	2,529	153,4	
			147
0,5318	1,465	142,8	
0,7948	2,135	146,4	
1,0568	2,755	150,9	

12. Zimt-Öl, Ceylon.

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5384	1,522	139,2	
0,7770	2,142	142,7	
1,0208	2,760	145,5	
0,5850	1,649	139,6	
0,8410	2,313	143,0	142
1,0874	2,925	146,3	
0,2362	0,680	136,7	
0,7312	2,045	140,7	
0,9856	2,690	144,1	

Tabelle I.

No.	Name des Gewürzes	Heimat	Ernte	Lieferant	Δ vor der Destillation	Δ nach der Destillation	Differenz der Depressionen	Mittl. Mol.-Gew. des äther. Öles	Prozentgehalt des ätherischen Öles	
									berechnet	nach Gildem. u. Hoffm.
1	Anis	Rußland	1905	Th. & Sch.	0,975	0,655	0,320	152	2,5	2,4—3,2
2	Fruct.	Alicante	—	C. & L.	0,825	0,395	0,445	152	3,4	
3	Anisi vulg.	Deutschland	—	C. & L.	0,920	0,540	0,380	152	2,9	2,4
4	Carda-	Malabar	—	Th. & Sch.	1,230	0,015	1,215	180	11,1	2—8
5	momen	Ceylon	1905	Th. & Sch.	0,803	0,085	0,718	180	6,6	4—6
6	Coriander	Thüringen	—	C. & L.	0,575	0,490	0,085	162	0,71	0,8—1,0
7	Dill Fruct. Anethi	Deutschland	1905	C. & L.	0,860	0,430	0,430	152	3,3	3—4
8	Fenchel Fruct. Foenic.vulg.	Sachsen-Thüringen	1905	Th. & Sch.	0,820	0,420	0,400	151	3,1	4,4 5,5
9	Fruct. Foenic. dep. extra Kam.	„	1905	C. & L.	0,963	0,298	0,665	151	5,1	
10	Fruct. Foenic. Ib	„	—	C. & L.	1,045	0,470	0,575	151	4,4	
11	Fruct. Foenic. Cretici	Kreta	—	C. & L.	0,775	0,375	0,400	151	3,1	
12	Kümmel Fruct. Carvi vulg.	Holland	1905	Th. & Sch.	0,930	0,315	0,615	151	4,7	4,8—6,5
13	Fruct. Carvi depur.	„		C. & L.	1,105	0,502	0,603	151	4,6	
14	Fruct. Carvi natur.	„		C. & L.	1,060	0,500	0,560	151	4,3	
15	Macis	Banda	1905	Th. & Sch.	2,085	0,725	1,360	153	10,6	4—15
16		Bombay		Th. & Sch.	0,860	0,605	0,255	153	2,0	
17	Nelken	Zanzibar	1905	Th. & Sch.	2,080	0,225	1,855	175	16,5	15—18
18		Amborina			2,115	0,270	1,955		17,3	

Tabelle II.

No.	Name des Gewürzes	Heimat	Δ vor der Destillation	Δ nach der Destillation	Differenz der Depressionen	Mittl. Molekulargewicht	Prozentgehalt an ätherisch. Öl
1	Anis	Kleinasien	0,901	0,616	0,285	152	2,20
2		Saloniki	0,832	0,590	0,242	152	1,97
3	I	Rußland	0,760	0,390	0,370	152	2,86
4	II	Rußland	0,828	0,560	0,268	152	2,07
5	Coriander	Thüringen	0,445	0,333	0,112	162	1,09
6		Ungarn	0,546	0,472	0,074	162	0,61
7	Dill	—	0,761	0,340	0,421	152	3,25
8	Fenchel	Rumänien	0,984	0,487	0,497	151	3,82
9		Galizien	1,077	0,452	0,625	151	4,80
10		Lützen	0,890	0,492	0,398	151	3,06
11		Mähren	0,977	0,527	0,450	151	3,46
12	Kümmel	Holland	1,135	0,460	0,675	151	5,18
13		Tilsit	1,290	0,410	0,880	151	6,76
14		Anhalt	1,075	0,420	0,655	151	5,03
15		Norwegen	1,185	0,405	0,780	151	5,99
16	Macis	Banda	2,141	0,901	1,260	153	9,80
17	Nelken	Zanzibar	2,086	0,140	1,946	175	17,35
18		Amboina	2,070	0,282	1,788	175	15,91
19	Nelkenstiele	—	0,817	0,137	0,680	175	6,05

In der vorstehenden Tabelle I sind die Temperaturdifferenzen angegeben, die mit wasserhaltigem Äthylenbromid erstens bei direkter Extraktion des Gewürzes, zweitens bei der Extraktion des Rückstandes nach der Destillation gefunden wurden und drittens die Differenz von beiden Werten. Aus dieser wurde das ätherische Öl nach der Formel

$$s = \frac{M \cdot L \cdot A}{K \cdot 100}$$

auf Prozente berechnet. In der letzten Rubrik befinden sich die Zahlen, die Gildemeister und Hoffmann[1]) als Durchschnittszahlen für die betreffenden Handelssorten angeben. Die Gewürze waren teils von der Firma Theuerkauf & Scheibner in Leipzig, teils von Caesar & Loretz in Halle a. S. bezogen.

Die Zahlen für den Gehalt an ätherischem Öl entsprachen alle den Angaben in der Literatur. Nur die beiden Kardamomen wiesen etwas höhere Werte auf, weil die Kapsel entfernt und nur die Samen untersucht waren.

Am Schlusse meiner Arbeit wurde mir dann noch von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz ein reichhaltiges Material der verschiedensten Handelssorten zur Verfügung gestellt zugleich mit mannigfachen Ratschlägen,[2]) die sich nur aus langer Praxis ergeben konnten. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der zweiten Tabelle zusammengestellt worden. Eine Hauptschwierigkeit aller Bestimmungen von ätherischen Ölen ist immer ihr vollständiges Verjagen aus den Zellen, und deshalb wurde hier die Destillation nach den Vorschlägen der Praxis etwas geändert. Der trockene überhitzte Wasserdampf nimmt allerdings in der ersten Zeit das ätherische Öl in reichlicher Menge mit, doch soll die Gefahr nahe liegen, daß dabei einzelne Zellen unangegriffen bleiben, etwas Öl also zurückbehalten wird. Ein langes Einweichen der Drogen in Wasser, wie es das deutsche Arzneibuch vorschreibt, liefert keine

[1]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899.

[2]) Für Beides danke ich auch an dieser Stelle Herrn Direktor Freiherrn Dr. von Rechenberg.

besseren Resultate. Der Mittelweg ist auch hier der beste, indem man zuerst Wasserdampf von 100° durch die trockene Filtrierpatrone, in der sich das Gewürzpulver befindet, streichen läßt. Dadurch wird das Ganze gut durchfeuchtet, die dadurch bewirkte Quellung und die durch Erwärmung herbeigeführte Ausdehnung des Öles veranlaßt ein Platzen der Drüsen und Zellen, und das ätherische Öl wird leichter entfernt. In der letzten Hälfte der Destillation wird der Wasserdampf dann durch Erwärmen des Paraffinbades oder durch Steigerung des hydrostatischen Druckes im Beckschen Apparat bis etwa 130° überhitzt. Dadurch werden die schwerer flüchtigen Stoffe mitgenommen und die Patrone zugleich wieder getrocknet.

Eine Wasserdampfdestillation läßt sich also nicht umgehen, was ja auch schon in der angeführten Definition des „ätherischen Öles" liegt. Aber bei der angegebenen Art der Ausführung sind Verluste vollkommen ausgeschlossen, da das überdestillierende Öl nicht mehr in Rücksicht gezogen wird. Wird das Destillat weiter behandelt, wie bei der Methode von Mann, so muß der Apparat gut schließen und sehr gut gekühlt werden. Manche ätherischen Öle verdichten sich etwas beim Eintritt in das Kühlrohr an der oberen Wandung desselben, sodaß man während der Destillation von Zeit zu Zeit das Kühlwasser auf einige Augenblicke abstellen muß, wodurch es sich nur unschwer vermeiden läßt, daß ätherisches Öl dampfförmig entweicht. Alle diese Umstände fallen bei der angegebenen Differenzmethode weg. Will man aber das Öl zur weiteren Behandlung nebenbei gebrauchen, so läßt es sich leicht aus dem Destillat gewinnen.

Anwendbar ist die Methode bei Gewürzen und allen anderen ätherisches Öl enthaltenden Drogen, bei denen der Wasserdampf keine zersetzende Wirkung auf irgendwelche Bestandteile ausübt. Nicht anwendbar ist sie selbstverständlich für alle flüchtigen Öle, die in den Pflanzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern erst entwickelt werden müssen, ehe man sie gewinnen kann, also bei Täschelkrautöl, Senföl, Spiräaöl, Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl. Als solche nicht

anwendbar ist sie auch beim Pfeffer. Der schwarze und weiße Pfeffer enthält 30—52% Stärke, die infolge des Wasserdampfes sich leicht verkleistert und ein vollständiges Entweichen des ätherischen Öles aus dem feinen Pulver verhindert. Neben dieser rein technischen Schwierigkeit übt aber der Wasserdampf und noch mehr der überhitzte Wasserdampf teilweise eine verseifende Wirkung auf das Pfeffer enthaltende Piperin aus, das sich zum Teil in Piperidin und Piperinlösung spaltet.

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Das Destillat reagierte nachher deutlich alkalisch und der Rückstand mußte notwendigerweise nach dem Extrahieren eine andere Depression geben als wenn das Piperin als solches noch ganz vorhanden war.

Die Pfefferpulver wurden deshalb in einem gewöhnlichen Rundkolben mit Wasser angerührt, etwas Kaliumbisulfat zur Bindung des sonst mit Wasserdämpfen flüchtigen Piperidins hinzugefügt und Wasserdampf von 100° C hindurchgeleitet. Dieser rührte das Ganze lebhaft durcheinander, sodaß ein Anhaften der Masse an die Wandung nicht eintreten konnte. Da der Rückstand für die weitere Untersuchung nicht mehr geeignet war, wurde hier bei gut verschlossenem Apparat und guter Kühlung das ölhaltige Wasser im Scheidetrichter aufgefangen und mit Äthylenbromid ausgeschüttelt, um dann aus der Änderung des Gefrierpunktes den Gehalt an Pfefferöl berechnen zu können. Da das Destillat ein aromatisches Wasser darstellt, soll das Nähere erst am Ende des nächsten Abschnittes erörtert werden.

II. Quantitative Bestimmung von ätherischen Ölen in aromatischen Wässern.

Ebenso wie bei den Gewürzen, leidet auch die quantitative Bestimmung des ätherischen Öles bei den aromatischen Wässern an den erwähnten Schwierigkeiten, zumal wenn dieselben alkoholhaltig sind. Sind ja doch die Destillate bei der Dampfdestillation der Gewürze nichts anderes als solche aromatischen Wässer mit überschüssigem Ölgehalt. Man trifft hier also die Methode von Ranwez wieder, die Beckurts und Frerichs[1]) verbessert haben, die von Mann[2]) und das dem Gottlieb-Röseschen ähnliche Verfahren, zuerst von Wender und Gregor[3]) für alkoholhaltige Wässer angewandt. Bei dem sehr geringen Ölgehalte der Wässer und bei dem doch immerhin schwachen Konsum in der Praxis mußte eine schnelle und einfache Bestimmung besonders wünschenswert erscheinen; jedes umständliche Verfahren, sagt Dietrich,[4]) hieße „mit Kanonen nach Spatzen schießen".

In dem Äthylenbromid lag nun ein Lösungsmittel vor, mit dem das ätherische Öl leicht und schnell aus dem Wasser ausgeschüttelt werden konnte und bei dem der Einfluß des Wassers leicht zu verfolgen war.

Zur praktischen Ausführung der Bestimmung wurde zuerst ein Pfefferminzwasser benutzt, das durch Schütteln von einer genau abgewogenen Menge ätherischen Pfefferminzöles mit

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1897, pag. 563.
[2]) l. c.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **3,** 449 (1900).
[4]) Pharm. Centralhalle **39,** 772 (1898).

1000 g Wasser hergestellt war. 250 g dieses aromatischen Wassers wurden mit 30 g Äthylenbromid 5 Minuten lang kräftig geschüttelt und dann die Erniedrigung des Gefrierpunktes im Beckmannschen Apparat bestimmt. Zur Kontrolle wurde dieselbe Menge ätherischen Öles, die in diesen 250 g enthalten waren, direkt in 30 g Äthylenbromid gelöst und die beiden Depressionen verglichen. Dabei stellte sich heraus, daß das mit dem aromatischen Wasser geschüttelte Äthylenbromid immer eine etwas größere Erniedrigung zeigte, sodaß der daraus berechnete Prozentgehalt an Pfefferminzöl um eine gewisse Menge höher ausfiel.

Dies schien dem zu widersprechen, was sich aus der Theorie erwarten ließ. Denn bringt man zu zwei Flüssigkeiten, die in einander wenig löslich sind, einen Stoff hinzu, der sich in beiden auflösen kann, so wird er sich zwischen beiden Lösungmitteln so verteilen, daß nach dem Gesetz von Henry die Konzentrationen in den Phasen in einem konstanten Verhältnis stehen, wenn nur das Molekulargewicht in beiden Phasen dasselbe ist. Ist dieses Verhältnis, der Teilungskoeffizient, auch noch so klein, so muß doch immer etwas ätherisches Öl im Wasser bleiben und die Erniedrigung des Gefrierpunktes könnte nach alledem also nur kleiner sein als die berechnete. Ein Grund, der eine Veränderlichkeit des Teilungskoeffizienten bewirken kann, wodurch Abweichungen von den einfachen Lösungsgesetzen eintreten, ist nun der, daß die gegenseitige Löslichkeit der beiden Lösungsmittel durch die Anwesenheit erheblicher Mengen des dritten Stoffes eine Beeinflussung erfährt. Doch erwies sich auch diese Annahme, daß durch den Einfluß des ätherischen Öles das Wasser löslicher in Äthylenbromid wurde, als irrig.

Nun muß man aber bedenken, daß bei einem solchen heterogenen Gleichgewicht von drei Sioffen nicht das ätherische Öl allein einen Teilungskoeffizienten hat, sondern daß auch das Äthylenbromid so wie das Wasser als gelöster Stoff aufgefaßt werden müssen, die alle drei ihr eigenes Teilungsverhältnis haben. Es bleibt theoretisch etwas Wasser

im ätherischen Öle, was auf das wasserhaltige Äthylenbromid keinen Einfluß hat, es bleibt etwas ätherisches Öl im Wasser, was aber nach den vorliegenden Resultaten so wenig ist, daß es praktisch vernachlässigt werden kann. Endlich bleibt etwas Äthylenbromid im Wasser und das ist bei seiner immerhin nicht ganz geringen Löslichkeit zu beachten. Die das ätherische Öl enthaltende Äthylenbromidlösung wird also dadurch konzentrierter und muß deshalb eine etwas größere Erniedrigung geben. Praktische Versuche ergaben, daß, wenn man eine Lösung von ätherischem Öl in Äthylenbromid mit verschiedenen Mengen Wasser schüttelt, die Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung proportional der Massermenge ist und für 250 g Wasser durchschnittlich 0,03°, für 500 g Wasser 0,06° beträgt. Diese Werte müssen entsprecheud den angewandten Wassermengen von den erhaltenen Depressionen abgezogen werden.

Die Untersuchung der einfach zusammengemischten oder der nach dem deutschen Arzneibuche dargestellten Wässer, die nur ätherisches Öl und Wasser enthalten, geschah also auf folgende Weise: 250 g aromatischen Wassers wurden mit 30 g Äthylenbromid, dessen Gefrierpunkt in wasserhaltigem Zustand bekannt war, im Scheidetrichter fünf Minuten kräftig durchgeschüttelt. Die Äthylenbromidlösung ließ sich leicht vom Wasser trennen und wurde zum Gefrieren gebracht. Von der erhaltenen Depression wurde dann — bei Anwendung von 250 g Wasser — der Korrektionsfaktor von 0,03° abgezogen und der Gehalt des ätherischen Öles nach bekannter Formel berechnet.

Neben den offizinellen Wässern sind in der unten stehenden Tabelle auch Untersuchungen von Wässern angegeben, die durch einfache Mischung bekannter Mengen ätherischen Öles mit 1000 g Wasser hergestellt waren. Aus einem Vergleich der angewandten und gefundenen Menge ätherischen Öles läßt sich die Brauchbarkeit der Methode für die Praxis deutlich erkennen, zumal da die ganze Bestimmung in kurzer Zeit erledigt ist.

Seit einiger Zeit werden nun trotz der Vorschriften des deutschen Arzneibuches die mittels Dampfstrom hergestellten aromatischen Wässer immer mehr verdrängt durch solche, die einfach bereitet werden aus dem betreffenden ätherischen Öle, Wasser und Agenzien, die das Öl leichter „löslich" machen sollen, d. h., es möglichst fein im Wasser verteilen sollen. Nach der Vorschrift der sechsten Auflage der Pharmakopoe der Vereinigten Staaten tränkt man entfettete Watte mit dem ätherischen Öl, stopft diese in einen Trichter und läßt nun destilliertes Wasser hindurchfließen. Nach der siebenten Auflage verreibt man das Öl mit Calciumphosphat oder Magnesiumcarbonat, schüttelt das Gemisch wiederholt mit Wasser und filtriert dann. Andere schlagen wieder Zucker, Talk oder mit Salzsäure ausgekochte Kieselgur zur Verreibung vor oder tränken mit dem Öl Filtrierpapier, das in kleine Stücke zerschnitten und mit Wasser ausgeschüttelt wird.

Alle diese Bereitungsweisen stören natürlich das Ausschüttelungsverfahren mit Äthylenbromid nicht, wohl aber solche Wässer, bei denen das ätherische Öl in Alkohol gelöst und dann mit Wasser verdünnt wurde. Werden doch heutzutage die meisten Wässer auf diese Weise bereitet, aus sogenannten zehnfachen oder sogar hundertfachen Wässern, wobei natürlich ein solches „aqua centumplex" wenig mehr an Wasser erinnert. Die hier vorliegenden 100 fachen Essenzen, wie es richtiger heißen sollte, hatten durchschnittlich ein spezifisches Gewicht von 0,850 bei 20°, was einem Alkoholgehalt von 85 Volumprozent entsprechen würde.[1])

Beim Ausschütteln mit Äthylenbromid geht nun, da der Alkohol löslicher in Wasser ist, nur ein kleiner Teil in das Äthylenbromid über, der aber doch bei seinem verhältnismäßig kleinen Molekulargewicht einen merkbaren Einfluß auf die Erniedrigung ausübt, die infolgedessen zu groß ausfällt. Seine große Löslichkeit im Wasser gestattet aber, ihn leicht

[1]) Nach Beckurts und Frerichs (l. c.) kann man aus dem spezifischen Gewicht den Alkoholgehalt berechnen, da der geringe Gehalt an ätherischem Öl weiter keinen Einfluß hat.

wieder zu entfernen, wenn man das Alkohol und ätherisches Öl enthaltende Äthylenbromid nach der Gefrierpunktsbestimmung nochmals mit 250 g reinem Wasser schüttelt. Danach wird der Gefrierpunkt zum zweiten Male bestimmt und aus dieser letzten Depression der Prozentgehalt berechnet. Hier wird natürlich der Gleichgewichtszustand der vier Stoffe ein noch komplizierterer. Nach dem zweiten Schütteln mit Wasser bleibt etwas Alkohol im Äthylenbromid, dies erhöht die Depression, wenn auch nur unbedeutend. Zweitens geht wiederum etwas Äthylenbromid ins Wasser, dies erhöht ebenfalls die Depression. Beide Erhöhungen werden aber, wie sich aus Versuchen ergab, scheinbar dadurch kompensiert, daß das ätherische Öl in dem alkoholhaltigen Wasser löslicher wird, was einen Rückgang der Gefrierpunktserniedrigung zur Folge hat. Wenn man zu einer Äthylenbromidlösung mit ätherischem Öl, deren Gefrierpunkt bei 2,193° liegt, Alkohol zusetzt und ihn dann wieder auswäscht, so kommt man zu dem ursprünglichen Punkt von 2,193° wieder zurück. Alle drei Einflüsse heben sich also, soweit es praktisch in Betracht kommt, auf und so fällt in diesem Falle bei alkoholhaltigen Wässern der Korrektionsfaktor weg.

Natürlich kann man die erste Gefrierpunktsbestimmung in den Fällen, wo man weiß, daß das Wasser sicher Alkohol enthält, auch weglassen, da ja nur der letzte Wert maßgebend ist. Aber schon qualitativ ist es vorteilhaft, zwei Bestimmungen und dazwischen eine Ausschüttlung mit reinem Wasser vorzunehmen. Nimmt der Gefrierpunkt beim zweiten Male um den Korrektionsfaktor zu, so war kein Alkohol im aromatischen Wasser, nimmt er aber ab, so war Alkohol zugegen.

Tabellen.

I. Darstellung: Die abgewogene Menge ätherischen Öles wurde entweder sofort nach dem Verreiben mit Zucker mit 1000 g Wasser kräftig gemischt und 250 g davon mit 30 g Äthylenbromid ausgeschüttelt.

Wasser	abgewog. Menge	Δ abgelesen	Δ korrigiert	Mittleres Mol.-Gew.	Gehalt an äth. Öl
Fenchelwasser . .	0,4978	0,360	0,330	151	0,497 ‰
Pfefferminzwasser	0,4502	0,295	0,265	166	0,447 ‰

II. Darstellung: Nach den Vorschriften des deutschen Arzneibuches IV. Je 250 g mit 30 g Äthylenbromid ausgeschüttelt. Eine zweite Ausschüttelung mit neuem Äthylenbromid ergab nichts.

Wasser	Δ abgelesen	Δ korrigiert	Mittleres Mol.-Gew.	Gehalt an äth. Öl
Fenchelwasser	0,170	0,140	151	0,22 ‰
Pfefferminzwasser . . .	0,237	0,207	166	0,35 ‰

III. Darstellung: Eine genau abgewogene Menge ätherischen Öles wurden in 10 g Alkohol gelöst und bis zu 1000 g mit Wasser verdünnt. Je 250 g wurden mit 30 g Äthylenbromid ausgeschüttelt, die Depression bestimmt, nochmals mit 250 g reinem Wasser gewaschen und nunmehr die zweite Erniedrigung zur Berechnung gebracht. Ebenso wurden die Wässer behandelt, die aus 100 facher Essenz dargestellt waren.

Wasser	abgewogene Menge	Δ	Δ nach dem Waschen m. Wasser	Mittl. Mol.-Gew.	Gehalt an äth. Öl
Fenchelwasser . .	0,4112	0,320	0,270	151	0,415 ‰
„	aus 100-fach. Ess.	0,195	0,155	151	0,24 ‰
Pfefferminzwasser .	0,5914	0,390	0,340	166	0,581 ‰
„	aus 100-fach. Ess.	0,227	0,197	166	0,33 ‰

Im Zusammenhang mit der Behandlung der aromatischen Wässer, steht die Bestimmung des ätherischen Öles im Pfeffer. Hier war, wie gesagt, die Differenzmethode nicht anwendbar und das ätherische Öl mußte im Destillate bestimmt werden.

Indem man den Pfeffer mit Kaliumbisulfaltlösung versetzte und Wasserdampf von 100° hindurchleitete, wurden bei sorgfältiger Kühlung genau 500 g des Destillates in einem Scheidetrichter aufgefangen, in einem zweiten Scheidetrichter nochmals 250 g. Beide Portionen wurden mit je 30 g Äthylenbromid ausgeschüttelt und weiter wie ein aromatisches Wasser behandelt. Der Korrektionsfaktor war bei den ersten 500 g Wasser natürlich 0,06°. Die letzten 250 g ergaben keine weitere Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Die Pfeffersorten stellte mir Herr Dr. Will gütigst zur Verfügung zugleich mit den Resultaten, die er nach der Mannschen Methode erhalten hatte[1]). Die Differenzen der beiden Methoden sind kleiner als 0,1%.

Menge und Handelssorte	Δ abgeles.	Δ korrig.	Mittler. Mol.-Gew.	Prozentgeh. an äth. Öl	
				berechn.	nach Will-Mann
schwarz. Singapore 5 g	0,260	0,200	214	2,18	2,24
schwarz. Lampong 10 g	0,415	0,355	„	1,93	1,94
weißer Singapore 10 g	0,360	0,300	„	1,64	1,70

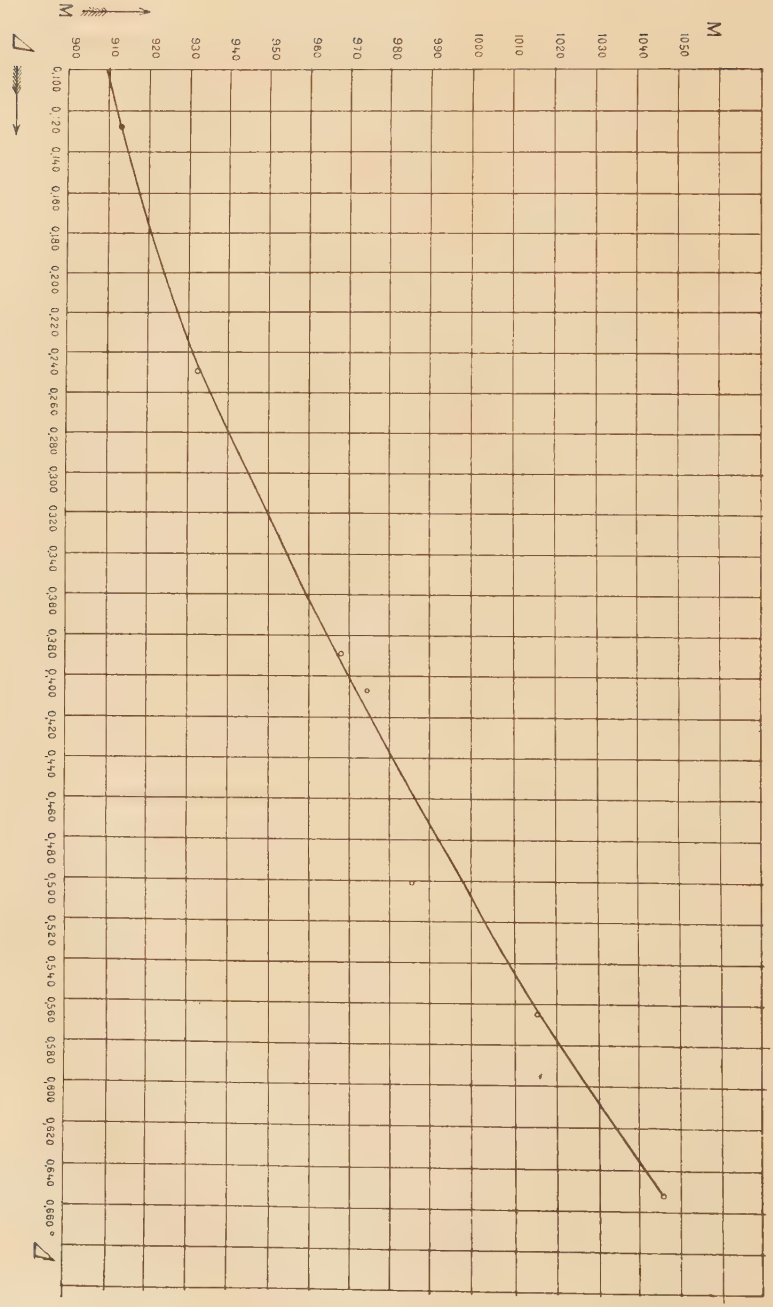
[1]) Will, Diss.. Leipzig 1906.

III. Quantitative Fettbestimmung im Kakao.

Bei der Untersuchung der Gewürze extrahierte Äthylenbromid auch manche andere Stoffe neben dem ätherischen Öl, sodaß dieses aus der Differenz bestimmt werden mußte. Konnte man aber bei anderen Drogen genau bestimmen, was vom Äthylenbromid nur extrahiert wurde, so war die Gefriermethode natürlich auch bei diesen anwendbar.

So stellte sich heraus, daß bei verschiedenen Kakaosorten nur das extrahiert wurde, was auch der Äther herauslöste. Bei allen untersuchten Proben wurde der Rückstand, der im Soxhlet nach 25-stündigem Erhitzen mit Äther zurückblieb, mit Äthylenbromid versetzt; der Gefrierpunkt änderte sich hier nach 24-stündigem Stehen nicht, dagegen waren die Temperaturdifferenzen, die man durch direkte Extraktion erhielt, proportional mit den Resultaten, die nach der Soxhlet-Methode erhalten wurden. Allerdings wurde das Fett in der Kälte nur langsam ausgezogen. Da hier aber kein flüchtiger Stoff verloren gehen konnte, wurden die Proben in einer Konzentration von 3 g Kakao auf 30 g Äthylenbromid vier Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei auch unaufgeschlossener Kakao mit über 50% Fett vollständig erschöpft wurde.

Um den Prozentgehalt nach der Formel berechnen zu können, mußte noch der Wirkungswert des Kakaofettes, das mittlere Molekulargewicht, bestimmt werden. Diese Bestimmungen wurden teils mit selbst extrahiertem, teils mit gekauftem Kakaoöl vorgenommen und ergaben, daß das Molekulargewicht mit steigender Konzentration bedeutend anstieg.


M
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
Δ
0,100
0,120
0,140
0,160
0,180
0,200
0,220
0,240
0,260
0,280
0,300
0,320
0,340
0,360
0,380
0,400
0,420
0,440
0,460
0,480
0,500
0,520
0,540
0,560
0,580
0,600
0,620
0,640
0,660

Oleum Kakao.

K = 118; L = 30 (wasserhaltiges Äthylenbromid).

g s	Δ	M
0,4672	0,200°	925,0
0,9602	0,390	968,5
1,2558	0,501	986,0
0,2970	0,128	912,8
0,5676	0,245	932,6
1,0114	0,408	975,0
0,7204	0,300	944,5
1,4612	0,566	1016
1,7366	0,653	1046

Trägt man aber in einem Koordinatensystem die erhaltenen Depressionen als Abscissen, die daraus berechneten Molekulargewichte als Ordinaten auf und verbindet die Punkte, so erhält man eine regelmäßige, ansteigende Kurve, die in dem kleinen Bereich von 0,1°—0,6° Depression eine Änderung des Molekulargewichtes von 910 bis etwa 1030 zeigt, sodaß es nicht möglich ist, hiervon einen Mittelwert zu nehmen, ohne große Fehler zu begehen. Aus der Zeichnung kann man aber für jede Depression das dazu gehörige Molekulargewicht leicht ablesen und dieses in die Formel einsetzen. Auf diese Weise gelangt man zu Resultaten, die mit denen nach dem Soxhlet-Verfahren erhaltenen gut übereinstimmen.

Die Kurve wird am besten so groß gezeichnet, daß man bei den Depressionen noch die tausendstel Grade, bei den Molekulargewichten noch die Einer genau auf dem Koordinatenpapier finden kann. Will man sich die Mühe sparen, eine solche Kurve experimentell festzulegen oder hat man eine schon gezeichnete nicht zur Hand, so kommt man hier auch rechnerisch zu dem gleichen Resultat.

Aus der Zeichnung ergibt sich durch Extrapolation, daß bei 0° Depression, bei idealer Verdünnung, das Molekular-

gewicht gleich 900 wäre. Diesen Wert nimmt man als den in die Formel einzusetzenden an. Mit zunehmender Depression steigt das Molekulargewicht stetig und regelmäßig.

Depression	Molekulargewicht	Differenz bei je $0{,}1^0$ Δ
$0{,}0^0$	900	—
$0{,}1^0$	910	10
$0{,}2^0$	925	15
$0{,}3^0$	945	20
$0{,}4^0$	970	25
$0{,}5^0$	1000	30

Die Differenzen stellen eine arithmetische Reihe dar, deren Anfangsglied $a = 10$, deren Differenz $d = 5$ ist. Bei $\Delta = 0^0$ ist das Molekulargewicht 900, bei $\Delta = x^0$ demnach 900 plus der Summe der Differenzen bis x^0,

d. h. für x^0 ist $M = 900 + [2a + (n-1)d]\frac{n}{2}$.

Läßt man die Reihe bei $\Delta = 0{,}5^0$ endigen, da die höheren Werte nicht genau sind, so ist die Anzahl der Differenzenglieder $n = 10\,x$, das Anfangsglied $a = 10$, die Differenz $d = 5$ und das zu der Depression von x^0 gehörige Molekulargewicht berechnet sich dann

$$M = 900 + [20 + [10x - 1)5]\frac{10x}{2}$$

oder ausgerechnet

$$M = 900 + 75\ x + 250\ x^2$$

oder für

$$x^0 = \Delta \text{ ist } M = 900 + 75\,\Delta + 250\,\Delta^2 \qquad (1).$$

Diese Formel (1) gibt also für jede Depression das zugehörige Molekulargewicht. Setzt man diesen Wert in die bekannte Formel zur Berechnung des Fettgehaltes ein

$$s = \frac{M \cdot \Delta \cdot L}{K \cdot 100}$$

so erhält man

$$\text{Kakaofettgehalt } s = \frac{(900 + 75\,\Delta + 250\,\Delta^2) \cdot \Delta \cdot L}{K \cdot 100.}$$

$$s = (900\,\Delta + 75\,\Delta^2 + 250\,\Delta^3)\,\frac{L}{K \cdot 100} \qquad (2).$$

Die Formel (2) gibt dann für jede Depression den Fettgehalt an.

So kommt man auf zwei Wegen zu dem gleichen Resultat. Aus den in den Tabellen angegebenen beiden Zahlenreihen, die teils durch die Formel (2), teils aus dem auf der Zeichnung gefundenen Molekulargewicht berechnet wurden, läßt sich ersehen, wie gut beide Resultate zu einander stimmen. In den oberen Partien scheint die Kurve etwas zu tief zu liegen, sodaß hier die Rechnung genauer ist, doch kommt dies ja nur bei unaufgeschlossenem Kakao in Betracht. Schneller und einfacher ist es aber doch jedenfalls, wenn man die Werte für das Molekulargewicht aus der Kurve ablesen kann. Man braucht diese ja auch gar nicht wirklich experimentell zu bestimmen, sondern kann sie sich aus den oben angegebenen Differenzen bei je $0{,}1^0$ Δ leicht konstruieren.

3 g Kakao auf 30 Äthylenbromid.

Kakaosorte		Δ	Aus der Kurve abgeles. Molekul. Gewicht	Fettgehalt in Prozenten berechnet		
				aus der Kurve	nach der Formel (2)	nach Soxhlet
Aufgeschlossener Kakao	I.	0,185	923	14,47	14,46	14,88
	II.	0,278	939	22,12	22,05	21,45
	III.	0,271	938	21,55	21,55	21,9
	v. Houten	0,353	958	28,66	28,85	28,72
Kakaomasse		0,613	1032	53,1	53,9	54,7

Diese neue Fettbestimmung im Kakao dürfte leichter und schneller auszuführen und dabei billiger sein als die bis jetzt angewandten Methoden. Beim Soxhlet-Verfahren hat sich herausgestellt, daß die Resultate, wenn mit Äther extrahiert wird, etwas höher sind, als die mit Petroläther, was wohl

aus dem natürlichen Wassergehalt des Kakaos zu erklären ist. Beim Äthylenbromid kommt der Wassergehalt nicht in Betracht, ebenso kann das Theobromin nur einen verschwindend geringen Einfluß ausüben. Die neuerdings immer mehr aufkommende Methode nach dem Gottlieb-Röse-Verfahren[1]) nimmt zwar auch nicht mehr soviel Zeit in Anspruch, aber wenn Hanus[2]) empfiehlt, nicht mehr als 1 g Kakao anzuwenden, da sonst die Resultate zu hoch ausfallen, so dürften darin schon große Versuchsfehler liegen.

---

[1]) Kirchner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **11**, 450 (1906).

[2]) Hanus, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **11**, 738 (1906).

IV. Quantitative Fettbestimmung in Samen.

Ebenso wie bei Kakao kann der Fettgehalt auch in anderen fetthaltigen Stoffen in der angegebenen Weise bestimmt werden, vorausgesetzt natürlich, daß Äthylenbromid wirklich nur das Fett extrahiert. So hat Lucius[1]) gezeigt, daß sich das Fett in der Milch, im Gebäck und im Käse mit Hilfe von Äthylenbromid quantitativ feststellen läßt. Hier mögen nur noch einige Versuche folgen, die mit fetten Samen ausgeführt wurden.

Ähnlich wie bei Kakao wurden hier 3 oder 5 g der zerkleinerten, eventuell mit Sand verriebenen Samen mit 30 g Äthylenbromid 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Nebenbei wurden 20 g im Soxhlet 20 Stunden mit Äther ausgezogen. Bei der Fesstellung der mittleren Molekulargewichte der Öle zeigte sich, daß die betreffenden Kurven allerdings auch etwas anstiegen, daß man aber doch in dem Bereich der Depressionswerte, die sich für diese Samen erwarten ließen, einen Mittelwert nehmen konnte, ohne große Fehler zu begehen; zumal bei der Größe der Molekulargewichte ein Unterschied von 10 im Resultat einen Fehler von erst etwa 0,2% ausmacht.

K = 118 Mohn-Öl (Oleum Papaveris). L = 30

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5940	0,260	898,6	
0,8850	0,384	906,5	905
1,1738	0,508	908,8	

[1]) Lucius, Dissertation, Leipzig 1906.

Lein-Öl

(Oleum Lini)

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5992	0,263	896,6	
0,8948	0,388	907,2	904
1,1806	0,510	910,5	

Fettes Senf-Öl

(Oleum Sinapis pingue).

g s	Δ	M	Mittelwert M
0,5414	0,260	819,1	
0,8180	0,370	869,8	861
1,0922	0,480	895,0	

Substanz	Menge in 30 g Äthylen-bromid	f	Mittleres Mol.-Gew.	% Fettgehalt nach Δ berechnet	% Fettgehalt nach Soxhlet
Mohnsamen	5 : 30	1,010	904	46,42	46,78
	3 : 30	0,605		46,3	
Leinsamen	3 : 30	0,530	905	40,6	39,16
Schwarzer Senfsamen	5 : 30	0,415	861	18,16	17,24

Zu beachten ist bei diesen Bestimmungen, was schon oben erwähnt war, daß z. B. die Fettbestimmungen in Mandeln — denn auch unter den süßen Mandeln könnten sich etliche bittere befinden — kein wasserhaltiges Äthylenbromid angewendet werden darf, damit sich das Amygdalin nicht spaltet, ebenso bei schwarzen Senfsamen, wo die Spaltung des Sinigrins die Depression wesentlich ändern könnte.

Da das Äthylenbromid sich den betreffenden Fermenten gegenüber als kein Gift erwies, schien es vielleicht möglich zu sein, die Entwicklung des ätherischen Senföles in der Änderung des Gefrierpunktes verfolgen können. Nachdem die Extraktionsflüssigkeit der Senfsamen mit reinem Äthylenbromid im Beckmannschen Apparat untersucht war, woraus sich der Fettgehalt berechnete, wurden 30 g Wasser den Proben zugesetzt und nach einer halben Stunde die Gefrierpunktserniedrigung wiederum bestimmt. Die Depression hatte dann um die maximale Erniedrigung des Wassers, die bekannt war und um einen weiteren Wert zugenommen. Letzterer mußte in der Hauptsache vom ätherischen Senföl herrühren. Die Zahlen, die hierbei erhalten wurden, waren zwar ungefähr proportional dem Gehalte an ätherischem Senföl, wie er sich aus Bestimmungen nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches bei den verschiedenen Sorten ergeben hatte, doch waren sie immerhin nicht groß genug, um quantitativ verwertet werden zu können. Auch die Dauer des Digerierens mit Wasser schien von großem Einfluß zu sein, weil sich bei der Zerlegung des Sinigrins Nebenreaktionen abspielen, indem sich unter anderem wie Gadamer[1]) gezeigt hat, das nascierende Senföl mit Wasser zum Teil in Allylamin und Schwefelkohlenstoff umsetzt. Und bei einer physikalisch-chemischen Methode kommen solche Nebenprozesse eher und stärker zum Ausdruck als sonst. Deshalb wurde von dem Versuch einer Bestimmung des ätherischen Senföles mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung Abstand genommen.

Mit Ausnahme dieser letzten Bestimmung, die schließlich ja nur wegen des so geringen Prozentgehaltes an Allylsenföl nicht genau genug ausgeführt werden konnte, hat sich aber die Gefriermethode, wie sie in den Beckmannschen Apparaten ausgeführt wird, bei der Untersuchung der Gewürze glänzend bewährt. Die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen gelingt auf die angegebene Weise in so exakter

[1]) Archiv der Pharmazie **235**, 53 (1897).

und leichter Form, daß bei der Differenzmethode grobe Fehler so gut wie ausgeschlossen erscheinen. Auch die Fettbestimmungen sind leichter ausführbar, ohne dabei irgendwie ungenauer zu sein und es steht zu hoffen, daß sich die Gefriermethode in der Nahrungsmittelchemie auch auf andere Untersuchungen wird ausdehnen lassen. Bis jetzt ist ja die Kryoskopie auf diesem Gebiete nur wenig angewandt.

Im Gegensatz zu anderen Gebieten der Chemie, hat sich die Nahrungsmittelchemie nur erst wenig von den Errungenschaften der physikalischen Chemie zu Nutze gemacht, und doch sind einige Methoden, wie die refraktometrischen und polarimetrischen, dem Praktiker unentbehrlich geworden.

Die erst scheinbar abstrakte und dem tätigen Leben abgewandte Wissenschaft, die physikalische Chemie, hat sich doch als eine Wissenschaft von äußerst realer Bedeutung herausgestellt, sodaß über die Bedeutung der physikalisch-chemischen Methoden auch für die Nahrungsmittelchemie nicht mehr debattiert zu werden braucht.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Für die bisherigen Methoden zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und verwandten Drogen erscheinen Ergänzungen willkommen.

2. Die Gefriermethode nach Beckmann läßt sich mit großem Vorteil zur Beurteilung der Gewürze verwenden. Als bestes Lösungsmittel hat sich dabei Äthylenbromid herausgestellt.

3. Aus der Differenz der Depressionswerte bei den Extraktionen vor und nach der Wasserdampfdestillation läßt sich der Gehalt an ätherischem Öl quantitativ berechnen, nachdem vorher für jedes ätheriche Öl das mittlere Molekulargewicht festgestellt worden ist.

4. Bei den aromatischen Wässern läßt sich nach dem Ausschütteln mit Äthylenbromid ebenso das ätherische Öl aus der Temperaturdifferenz der Gefrierpunkte quantitativ bestimmen. Der Einfluß des Wassers erfordert einen Korrektionsfaktor, der Einfluß des Alkohols läßt sich eliminieren.

5. Das ätherische Öl des Pfeffers muß im Destillat bestimmt werden, ähnlich wie bei den aromatischen Wässern.

6. Der Fettgehalt im Kakao läßt sich nach der Gefriermethode mit Äthylenbromid bestimmen. Dabei muß das zu den betreffenden Konzentrationen gehörige mittlere Molekulargewicht des Kakaoöles aus der Kurve oder durch Rechnung gefunden werden.

7. Der Fettgehalt in fetten Samen läßt sich auf dieselbe Weise quantitativ bestimmen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Apothekenbesitzers Hermann Danckwortt in Magdeburg-Sudenburg wurde ich, Peter Walter Friedrich Danckwortt, evangelisch-lutherischer Konfession, am 30. Oktober 1876 in Magdeburg geboren und besuchte dort das König Wilhelms-Gymnasium bis Michaelis 1896. Nach bestandenem Abiturientenexamen blieb ich zwei Jahr als Apothekerlehrling in Magdeburg und war dann in den nächsten drei Jahren nacheinander in Frankfurt a. M., Florenz, St. Blasien (Schwarzwald), Lausanne und Norderney als Gehilfe tätig. Im Oktober 1901 bezog ich die Universität Leipzig, bestand Ostern 1904 das pharmazeutische Staatsexamen, bald darauf auch die beiden Verbandsexamina und im Sommer 1906 das physiko-chemische Ergänzungsexamen. Ich hörte in Leipzig Vorlesungen bei den Herren Professoren und Dozenten:

Beckmann, Beck, Bodenstein, Boehm. Brahn, Correns, Deußen, O. Fischer, Garten, Luther, Miehe, Pfeffer, Rolly, Stobbe, Wiener und Zirkel.

An praktischen Übungen nahm ich teil bei den Herren Professoren und Dozenten:

Beckmann, Boehm, Luther, Pfeffer, Rolly und Wiener.

Mehrere Ferienmonate arbeitete ich in der Königlichen Untersuchungsanstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln am hygienischen Institute unter Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hofmann.